# **EUROPEAN PATENT OFFICE**

# **Patent Abstracts of Japan**

A v P v N i x M v N 2 O 2

**PUBLICATION NUMBER** 

11040153

**PUBLICATION DATE** 

12-02-99

APPLICATION DATE

18-07-97

APPLICATION NUMBER

09193612

APPLICANT: HITACHI LTD;

 $0.0001 \le v \le 0.2$ 

 $0.05 \le w \le 1.2$ 

INVENTOR:

MURANAKA TADASHI;

INT.CL.

H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 4/62

H01M 10/40

 $0.5 \le x \le 0.95$ 

W

Ī

Π

Ш

TITLE

**BATTERY** 

 $0.005 \le y \le 0.5$ 

 $0 \le z \le 0.2$ 

VI

ABSTRACT :

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve battery characteristic by using an element which forms a compound with an alkali metal and a carbon material having no element, which forms a compound with an alkali metal for a negative electrode active material and specifying the composition of a positive electrode active material.

SOLUTION: At least one bind of element which forms a compound with an alkali metal and a carbon material containing no element which forms a compound with an alkali metal are used for a negative electrode active material, and at least one kind of material to be used for a positive electrode active material is a compound oxide having Formula I (in the formula, A stands for one or more metals selected from among alkali metals, P is one or more kinds of elements selected from among Mg, B, P, and In, M is one or more kinds of elements selected from Mn, Co, And Al, N for one or more kind of element selected from among Si, Al, Ca, Cu, Sn, Mo, Nb, Y, and Bi, and w, v, z, y, z for the numbers of respective formulas II, III, IV, V, VI) and a mixture of the material with graphite having 150 or higher Lc, and a carbon black having 50 m<sup>2</sup>/g or lager specific surface area as conductive agents is used as the composition for the positive electrode active material.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-40153

(43)公開日 平成11年(1999)2月12日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> |             | 識別記号               |      | FΙ   |     |       |             |          |           |    |
|---------------------------|-------------|--------------------|------|------|-----|-------|-------------|----------|-----------|----|
| H01M                      | 4/58        |                    |      | H0:  | 1 M | 4/58  |             |          |           |    |
|                           | 4/02        |                    |      |      |     | 4/02  | -           | С        |           |    |
|                           |             |                    |      |      |     |       |             | D        |           |    |
|                           | 4/62        |                    |      |      |     | 4/62  |             | Z        |           |    |
|                           | 10/40       |                    |      |      |     | 10/40 |             | Z        |           |    |
|                           | ,           |                    | 審査請求 | 未請求  | 請求  | 項の数7  | OL          | (全 10 頁) | 最終頁に      | 虎く |
| (21)出願番号                  | <del></del> | <b>特顯平9-193612</b> |      | (71) | 出願人 | 00000 | 5108        |          |           |    |
|                           | -           |                    |      |      |     | 株式会   | 社日立         | 製作所      |           |    |
| (22)出顧日                   |             | 平成9年(1997)7月18日    |      |      |     | 東京都   | <b>F千代田</b> | 区神田駿河台   | 四丁目6番     | 地  |
|                           |             |                    |      | (72) | 発明者 | 井川    | 李子          |          |           |    |
|                           |             | •                  |      |      |     | 茨城県   | 日立市         | 大みか町七丁   | 目1番1号     | 株  |
|                           |             |                    |      |      |     | 式会社   | L日立製        | 作所日立研究   | 所内        |    |
|                           |             |                    |      | (72) | 発明者 | 鶴岡    | 重雄          |          |           |    |
|                           |             |                    |      |      |     | 茨城県   | 日立市         | 大みか町七丁   | 目1番1号     | 株  |
|                           |             |                    |      |      |     | 式会社   | 比日立製        | 作所日立研究   | <b>济内</b> |    |
|                           |             |                    |      | (72) | 発明者 | 吉川    | 正則          |          |           |    |
|                           |             |                    |      |      |     | 茨城県   | 市立日         | 大みか町七丁   | 目1番1号     | 楪  |
|                           |             |                    |      |      |     | 式会社   | 上日立製        | 作所日立研究   | 所内        |    |
|                           |             |                    |      | (74) | 代理人 | 、 弁理士 | 上 小川        | 勝男       |           |    |
|                           |             |                    |      |      |     |       |             |          | 最終頁に      | 続く |

#### (54) 【発明の名称】 電 池

#### (57)【要約】

【課題】二次電池の放電時における過電圧の低下を防止する。

【解決手段】Mg. B, P, Inから選ばれた少なくとも1種であり、Mn, Co, Alから選ばれた少なくとも1種であり、Si, Al, Ca, Cu, Sn, Mo, Nb, Y, Biから選ばれた少なくとも1種を表わされる複合酸化物であり、正極活物質の導電剤としてLcが 150  $^{\rm A}$ 以上の黒鉛と比表面積が50  $^{\rm m}^2$ / $^{\rm g}$  以上のカーボンブラックとの混合物を使用する。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質 からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池に関し、 該負極活物質の少なくとも一種はアルカリ金属と化合物 を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元 素とを含む炭素材料であり、かつ、前記正極活物質の少 なくとも一種は、一般式A、P、NixMyNzO2(但しA はアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、P はMg, B, P, Inから選ばれた少なくとも1種であ り、MはMn, Co, Alから選ばれた少なくとも1種 であり、NはSi, Al, Ca, Cu, Sn, Mo, N b. Y. Biから選ばれた少なくとも1種を表わし、  $0.0001 \le v \le 0.2, \ 0.5 \le x \le 0.95, \ 0.0$  $0.5 \le y \le 0.5$ ,  $0 \le z \le 0.2$ の数を表わす)で示さ れる複合酸化物であり、前記正極活物質の導電剤として Lcが150A以上の黒鉛と比表面積が50m2/g 以 上のカーボンブラックとの混合物を使用することを特徴 とする電池。

【請求項2】前記負極活物質のアルカリ金属と化合物を 形成する元素として、鉛、錫、アルミニウム、珪素、イ ンジウム、ガリウム、銀、ほう素、マグネシウムからな る群より選ばれた少なくとも一つ以上の元素を含み、か つ、アルカリ金属と化合物を形成しない元素として、 鉄、銅、コバルト、ニッケル、リン、硫黄、セレンから なる群より選ばれた少なくとも一つ以上の元素を含むこ とを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】前記アルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とは、単体、金属間化合物、酸化物のうちの少なくとも一つもしくはこれらの複数個の組合せで前記炭素材料上に存在することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項4】前記アルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを、粒径が1000Å以下の粒子状にして炭素材料に担持させることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項5】前記負極活物質として、グラフアイト、熱分解グラフアイト、炭素繊維、気相成長炭素質材料、ピッチ系炭素質材料、ロークス系炭素質材料、プエノール系炭素質材料、レーヨン系炭素質材料、ポリアクリロニトリル系炭素質材料、グラッシーカーボン、カーボンブラック、フルフリルアルコール系炭素質材料、ポリパラフエニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素、高結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複数個組合せた炭素材料を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項6】電解液として、プロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマーブチルラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチ

ルカーボネート,メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジ メチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン,ホルム アミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセト ニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、 プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリ エステル,トリメトキシメタン,ジオキソラン誘導体, ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン,スルホ ラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒド ロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキソラン、 1, 2-ジエトキシエタン、および/または、これらの ハロゲン化物からなる群より選ばれた少なくとも一つ以 上の非水溶媒と、LiClO。, LiBF。, LiP F<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiS bF6, LiB10Cl10, LiA1Cl4, LiC1, Li Br, Li I, 低級脂肪族カルボン酸リチウム, クロロ ボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどからな る群より選ばれた少なくとも一つ以上のリチウム塩との 混合溶液、および/または、これらの混合溶液と、ポリ アクリロニトリル, ポリエチレンオキサイド, ポリフッ 化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロロ プロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上 のポリマとを混合したゲル状電解液を用いる請求項1に 記載の電池。

【請求項7】ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケ ットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、 電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子 機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯コピー、 電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバー、電動工 具,電子翻訳機,自動車電話,トランシーバー,音声入 力機器、メモリーカード、バックアップ電源、テープレ コーダー、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ ー, ハンディークリーナー, ポータブルCD, ビデオム ービー、ナビゲーションシステム、冷蔵庫、エアコン、 テレビ、ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器 洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩 具、ロードコンディショナー、医療機器、自動車、電気 自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システム に請求項1に記載の電池を使用することを特徴とする請 求項1に記載の電池。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は可逆的に複数回の充 放電が可能な電池に係り、特に非水電解液を用いた二次 電池に関する。

### [0002]

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ(ペンコンピュータと呼ばれるものも含む)や携帯情報端末(Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケータ)といった移動体通信(モービル・コンピューティング)が必要とされる要求として、小型化、軽量化が挙げられる。

【0004】しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化、軽量化が難しい状況にある。

【0005】さらに、地球環境問題の高まりとともに排 ガスや騒音を出さない電気自動車が関心を集めている。 しかし、現状の電池ではエネルギー密度、出力密度が低 いことから走行距離が短い、加速性が悪い、車内のスペ ースが狭い、車体の安定性が悪いなどの問題点が生じて いる。

【0006】二次電池の中でも特に非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエネルギー密度が期待されることから注目されている。この二次電池の正極材料としては、ポリアニリン、ポリアセン、ポリパラフェニレンなどの導電性高分子やし $i_x$ CoO<sub>2</sub>、L $i_x$ NiO<sub>2</sub>、L $i_x$ Mn $_2$ O<sub>4</sub>、L $i_x$ FeO<sub>2</sub>、V $_2$ O<sub>5</sub>、Cr $_2$ O<sub>5</sub>、MnO $_2$ などの遷移金属の酸化物,TiS $_2$ 、MoS $_2$  などのカルコゲナイト化合物等が代表的である。特に特開昭55-136131号公報で開示されているし $i_x$ CoO $_2$ 、L $i_x$ NiO $_2$ 等の二次電池正極はLi金属を負極として用いた場合4V以上の起電力を有することから高エネルギー密度が期待できる。

【0007】しかし、これらは現実には実際に利用しうる容量がまだ低い、あるいは寿命が短いなどの他、充放電時における過電圧、自己放電特性や高温特性などの点でまだ充分な性能とは言えない。また、過充電時に正極活物質が発熱分解し熱暴走を起こして、電池が発火、爆発するなど、安全性の面でも問題があった。従来、正極の高容量化、長寿命化を達成するため、さまざまな活物質組成が提案されている。

【0008】例えば、サイクル特性を改善するものとしては、正極活物質に化学式Li $_x$ MO $_2$ (MはCo, Ni, Fe, Mnのうちから選択される1種又は2種以上の元素を表す)で示されるリチウム含有複合酸化物を用いること(特開平2-306022 号公報)、あるいは化学式Li, M $_y$ Ge $_z$ O $_p$ (MはCo, Ni, Mnから選ばれる1種以上の遷移金属元素、 $0.9 \le x \le 1.3$ ,  $0.8 \le y \le 2.0$ ,  $0.01 \le z \le 0.2$ ,  $2.0 \le p \le 4.5$ )で示される複合酸化物を用いること(特開平7-29603号公報)が開示されている。

【0009】また、サイクル特性、自己放電特性を改善するものとしては、 $A_x M_y N_z O_2$  (Aはアルカリ金属か

ら選ばれた少なくとも1種であり、Mは遷移金属であ り、NはA1、In、Snの群から選ばれた少なくとも 1種を表わし、0.05≦x≦1.10,0.85≦y≦ 1.00, 0.001≦z≦0.10)で示される複合酸化 物を使用することが(特開平7-176302号公報)、また、 容量、サイクル特性を改善するものとしては、Li,N i (1-x) MxO2 (MはCu, Zn, Nb, Mo, Wの群 から選ばれる少なくとも1種の元素、0 < x < 1, 0. 9≤ y ≤ 1.3)で示される複合酸化物を使用する(特 開平6-283174 号公報)ことなどが開示されている。 【〇〇1〇】また、サイクル特性を改善し、負荷特性を 高くするものとしては、化学式Li,Mg,CozNi  $_{1-y-z}O_{a}(0.95 \le x \le 1.05, 0.02 \le z \le 0.1$ 5ならば、0.003<y<0.02, z<0.02なら ば、0.003<y<0.05,a=2)で示される複合 酸化物を用いること (特開平8-185863 号公報) などが 開示されている。

【0011】さらに、充放電時における過電圧を低下させ、容量劣化を抑えるため、正極に添加する導電剤として、一次粒径の平均が0.1 μm 以下のカーボンブラックと平均粒径が20μm以下の黒鉛との混合材料を使用する(特開平8-222206号公報)ことなどが開示されている。

【0012】負極材料に関してはLiイオンをドープ、 脱ドープできる高結晶性黒鉛や非晶質炭素が主として使 用されている。

【0013】しかし、これらは現実には実際に利用しうる容量がまだ低い、あるいは寿命が短い、負荷特性が低いなどの他、急速充電や過充電時にLiが樹枝状に負極表面に析出し、ショートを起こしたり、不可逆な容量が大きくなったり、電池が発火、爆発するなどの問題があった。

【0014】従来、負極の高容量化、負荷特性の改善を達成するため、例えば、芯を形成する高結晶性炭素粒子の表面をVIII族の金属元素を含む膜で被覆し、その上にさらに炭素を被覆させた複合体を用いる(特開平5-299073号公報)ことが提案されている。サイクル特性を改善するものとしては、H/C<0.15,面間隔>3.37 Å, Lc<150Åの炭素物質とLiと合金化が可能な金属との混合物を用いる(特開平2-121258号公報)ことが提案されている。また、高容量化できるものとして、黒鉛に酸化銅を付着させたものを使用する(特開平5-136099号公報)ことなどが提案されている。

## [0015]

【発明が解決しようとする課題】正極活物質に化学式し $i_xMO_2$ (MはCo,Ni,Fe,Mnのうちから選択される1種又は2種以上の元素を表す)で示されるリチウム含有複合酸化物を用いる場合、サイクル寿命は改善される。しかし、容量の面では充分な特性とは言い難い。また、電圧が低下するなどの欠点を有する。 $A_xM_y$ 

 $N_zO_2$  (Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、Mは遷移金属であり、NはAI、In、Snの群から選ばれた少なくとも1種を表わし、 $0.05 \le x \le 1.10$ ,  $0.85 \le y \le 1.00$ ,  $0.001 \le z \le 0.10$ ) で示される複合酸化物を使用する場合にも同様にサイクル寿命は改善されるが、実際に充放電に利用しうる容量は低下するため高容量化には至らない。正極活物質に化学式Li、M、Ge、O、MはCo、Ni、Mnから選ばれる1種以上の遷移金属元素、 $0.9 \le x \le 1.3$ ,  $0.8 \le y \le 2.0$ ,  $0.01 \le z \le 0.2$ ,  $2.0 \le p \le 4.5$ ) で示される複合酸化物を用いる場合、容量、サイクル寿命の点では改善される。

【0016】しかし、過充電時の熱暴走反応を抑制することはできない。 $\text{Li}_y\text{Ni}_{(1-x)}\text{M}_z\text{O}_z$ (Mは $\text{Cu}_z$  Zn. Nb, Mo, Wの群から選ばれる少なくとも1種の元素、0 < x < 1,  $0.9 \le y \le 1.3$ )で示される複合酸化物を使用する場合や化学式LixMgyCozNi1-y-zOa(0.95  $\le x \le 1.05$ ,0.02  $\le z \le 0.15$  ならば、0.003 < y < 0.02,z < 0.02 ならば、0.003 < y < 0.02,で示される複合酸化物を用いる場合にも同様である。

【0017】正極に添加添加する導電剤として、一次粒径の平均が0.1  $\mu$ m 以下のカーボンブラックと平均粒径が20 $\mu$ m以下の黒鉛との混合材料を使用することにより、充放電時における過電圧を低下させ、サイクル劣化を抑制できる。しかし粒径の制御だけでは、急速放電特性、すなわちレート特性を改善することはできない。このように、二次電池用正極材料の高容量化,長寿命化,充放電時における過電圧の低下,レート特性の改善に加えて、安全性の面で充分な改善方法はあまり見出されていない。

【0018】また、負極活物質に芯を形成する高結晶性 炭素粒子の表面をVIII族の金属元素を含む膜で被覆し、その上にさらに炭素を被覆させた複合体を用いる場合、表面の炭素がリチウムのインターカレーションを助ける ため容量が増大し、負荷特性も改善される。しかし、過充電時のLiの樹枝状析出物の生成を抑制できないため、電池内で電解液や正極と反応して爆発を起こし、安全性の面で問題が残る。H/C<0.15.面間隔>3.37Å,Lc<150Åの炭素物質とLiと合金化が可能な金属との混合物を用いる場合、見かけ上サイクル寿命が改善されるが、サイクルが長期化するとLiと合金化する金属の膨張収縮が大きいために崩壊、脱落が起こり、充分なサイクル寿命は得られない。

【0019】黒鉛に酸化銅を付着させたものを使用する場合、高容量が得られるが、過充電時のLiの樹枝状析出物の生成を抑制できない。

【0020】このように、従来の正極と負極の組合せでは、高容量化、長寿命化、充放電時における過電圧の低下、レート特性の改善を達成でき、かつ、過充電時にお

いて爆発、発火のない安全性の高い電池は得られていない。

【0021】本発明は二次電池用材料のこれらの電池特件の改善を図ることを目的とする。

#### [0022]

値は大きくなる。

【課題を解決するための手段】本発明の電池は、負極活 物質の少なくとも一種はアルカリ金属と化合物を形成す る元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを含 む炭素材料であり、かつ、前記正極活物質の少なくとも 一種は、一般式A<sub>w</sub>P<sub>w</sub>Ni<sub>x</sub>M<sub>y</sub>N<sub>z</sub>O<sub>z</sub>(但しAはアルカ リ金属から選ばれた少なくとも1種であり、PはMg, B, P, I nから選ばれた少なくとも1種であり、Mは Mn, Co, Alから選ばれた少なくとも1種であり、 NASi, Al, Ca, Cu, Sn, Mo, Nb, Y, Biから選ばれた少なくとも1種を表わし、W. V. x, y, z はそれぞれ0.05  $\leq w \leq 1.2, 0.000$  $1 \le v \le 0.2$ ,  $0.5 \le x \le 0.95$ ,  $0.005 \le y \le 7$ 0.5, 0≤z≤0.2の数を表わす)で示される複合酸 化物であり、前記正極活物質の導電剤としてLcが15 ○ Å以上の黒鉛と比表面積が50m²/g 以上のカーボ ンブラックとの混合物を使用することを特徴とする。 【0023】本発明の新規な電池における正極活物質は 一般式A<sub>u</sub>P<sub>v</sub>Ni<sub>x</sub>M<sub>y</sub>N<sub>z</sub>O<sub>2</sub>で示されるものであって、 Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも一種、例えば Li, Na, Kであり、中でもLiが好ましい。wの値 は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は0.0 5≦w≦1.2である。即ち充電によりAイオンのディ インターカレーションが起こりwの値は小さくなり、放

【0024】また、PはMg、B、P、Inから選ばれた少なくとも1種であって、好ましくは、Mgであり、さらに好ましくはMgとPの組合せである。Nの量を表わすvの値は充電、放電により変動しないが、0.0001 をできる。Nの効果が充分発揮されず、高容量を得るための深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、容量も低下し、好ましくない。また、vの値が0.2を越える場合には容量が低下して好ましくない。MgとPの組合せにおけるMg/Pの原子比は、0.1以上、12以下が望ましい。

電によりAイオンのインターカレーションが起こりwの

【0025】また、Ni量を表わすxの値は0.5≦x ≦0.95の範囲である。xの値が0.5未満の場合、容量は著しく低下し、好ましくない。また、xの値が0. 95を越える場合には深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く、好ましくない。

【0026】MはMn, Co, A1から選ばれた少なくとも1種であり、yの値は充電状態、 $放電状態により変動せず、その範囲は<math>0.005 \le y \le 0.5$ である。yの値が0.005未満の場合、Mの効果が充分発揮され

ず、深い充電、深い放電におけるサイクル性が悪く好ま しくない。また、yの値が0.5 を越える場合には容量 が低下し、さらに電圧が低下するため好ましくない。

【0027】NはSi、Al. Ca, Cu, Sn, Mo, Nb, Y, Bi から選ばれた少なくとも1種であり、yの値は充電状態、放電状態により変動せず、その範囲は $0 \le y \le 0$ . 2 である。yの値が0. 2 を越える場合には容量が低下し、さらに電圧が低下するため好ましくない。

【0028】本発明の新規な電池における正極活物質の 導電剤としてはLcが150A以上の黒鉛と比表面積が 50m²/g 以上のカーボンブラックとの混合物を使用 することを特徴とする。黒鉛のみ、あるいはカーボンブラックのみの添加では、電極の内部抵抗が高く良好な電池特性が得られない。Lcが150A未満の黒鉛を使用した場合、電子伝導性が低く良好な電池特性が得られない。また、比表面積が50m²/g 未満のカーボンブラックを使用した場合も、電極の内部抵抗が高くなるため、良好な電池特性が得られない。

【0029】本発明の新規な電池における負極活物質の少なくとも一種はアルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とを含む炭素材料であり、アルカリ金属と化合物を形成する元素として、鉛、錫、アルミニウム、珪素、インジウム、ガリウム、銀、ほう素、マグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の元素を含み、好ましくは、鉛、銀である。アルカル金属と化合物を形成しない元素としては、鉄、銅、コバルト、ニッケル・リン、硫黄、セレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の元素を含み、好ましくは、鉄、銅、コバルト, 0、硫黄であり、さらに好ましくは、鉄、銅、リン、硫黄であり、最も好ましくは鉄、銅である。

【0030】アルカル金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とは、単体、金属間化合物、酸化物のうちの少なくとも一つもしくはこれらの複数個の組合せで前記炭素材料上に存在することを特徴とする。例えば、アルカリ金属と化合物を形成する元素として錫を含む場合、錫単体でも、錫を含む酸化物でもよく、錫を含む金属間化合物でもよい。錫の場合、好ましくは銀を含む金属間化合物がよい。銀の場合、好ましくは銀単体もしくは銀を含む金属間化合物がよい。

【0031】また、アルカリ金属と化合物を形成しない、元素として銅を含む場合、銅単体でも、銅を含む酸化物でもよく、銅を含む金属間化合物でもよい。銅の場合、好ましくは、銅単体もしくは銅を含む金属間化合物がよく、特に銀と銅の金属間化合物が望ましい。また、リンや硫黄の場合、リンや硫黄単体でも、リンや硫黄を含む

酸化物でも、リン酸塩、硫酸塩でも、リンや硫黄を含む 金属間化合物でもよい。

【0032】アルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化合物を形成しない元素とは、無電解メッキプロセス、あるいは電解メッキプロセス、あるいはドライプロセスにより、粒径が1000Å以下の粒子状にして炭素材料に担持させることにより、上記元素の効果が十分に発揮される。粒径が1000Åよりも大きい場合、アルカリ金属と化合物を形成する元素がアルカリ金属を挿入、放出する際の体積変化が大きいために崩壊、脱落してサイクル寿命が短い。

【0033】負極活物質としては、グラフアイト、熱分解グラフアイト、炭素繊維、気相成長炭素質材料、ピッチ系炭素質材料、ロークス系炭素質材料、プエノール系炭素質材料、レーヨン系炭素質材料、ポリアクリロニトリル系炭素質材料、グラッシーカーボン、カーボンブラック、フルフリルアルコール系炭素質材料、ポリパラフエニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素、高結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複数個組合せた炭素材料を含むことにより、本発明の電池は良好な特性を示す。

【0034】電解液としては、例えばプロピレンカーボ ネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカー ボネート, ブチレンカーボネート, ビニレンカーボネー ト、ガンマーブチルラクトン、ジメチルカーボネート、 ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフ ラン、ジメチルスルフォキシド、1、3-ジオキソラ ン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラ ン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢 酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラ ン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルト ン、スルホラン、3ーメチルー2ーオキサゾリジノン、 テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオ キソラン、1,2-ジエトキシエタン、また、これらの ハロゲン化物などからなる群より選ばれた少なくとも一 つ以上の非水溶媒とリチウム塩、例えばLiClO4, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>,LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>,LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, Li AsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiAlCl a, LiCl, LiBr, Li I, 低級脂肪族カルボン 酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸 リチウムなどからなる群より選ばれた少なくとも一つ以 上の塩との混合溶液、また、これらの混合溶液とポリマ 一、例えばポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサ イド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチ ル、ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少 なくとも一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いるこ とにより、本発明の電池は良好な特性を示す。

【0035】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用

途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペ ン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープ ロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電 話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディータ ーミナル,携帯コピー,電子手帳,電卓,液晶テレビ、 電気シェーバー、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、 トランシーバー、音声入力機器、メモリーカード、バッ クアップ電源, テープレコーダー, ラジオ, ヘッドホン ステレオ、携帯プリンター、ハンディークリーナー、ポ ータブルCD, ビデオムービー, ナビゲーションシステ ムなどの機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、 ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器洗い器、 洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロード コンディショナー、医療機器、自動車、電気自動車、ゴ ルフカート、電動カート、電力貯蔵システムなどの電源 として使用することができる。また、民生用の他、軍需 用,宇宙用としても用いることができる。

【0036】即ち、負極活物質の少なくとも一種に、ア ルカリ金属と化合物を形成する元素とアルカリ金属と化 合物を形成しない元素とを含む炭素材料を用い、かつ、 正極活物質の少なくとも一種に、一般式Aw PvNixM  $_{y}$   $N_{z}$   $O_{2}$  (但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくと も1種であり、PはMg, B, P, Inから選ばれた少 なくとも1種であり、MはMn,Co,Alから選ばれ た少なくとも1種であり、NはSi, Al, Ca, C u, Sn, Mo, Nb, Y, Biから選ばれた少なくと も1種を表わし、w, v, x, y, zはそれぞれ0.0  $5 \le w \le 1.2$ ,  $0.0001 \le v \le 0.2$ ,  $0.5 \le x \le$ 0.95, 0.005≦y≦0.5, 0≦z≦0.2 *の*数 を表わす) で示される複合酸化物を使用することによ り、高容量化,長寿命化,充放電時における過電圧の低 下を達成でき、かつ、過充電時において爆発、発火のな い安全性の高い電池が得られる。

【0037】また、正極活物質の導電剤としてLcが150Å以上の黒鉛と比表面積が50m²/g以上のカーボンブラックとの混合物を使用することにより、急速充電特性が大幅に改善され、特に、低温でのレート特性に優れた電池が得られる。本発明の電極及びこれを用いた電池を種々のシステムに使用することにより、システムのコンパクト化及び軽量化が図れる。加えて、低温でのハイレートの放電が必要なシステムへの適用が可能となる。

【0038】具体的に本発明の正極活物質の作用を述べる。

【0039】Mn, Co, AlはNiに比べて酸化し難いため、これらのピラー効果により長寿命化が図れる。 ピラー効果とは、特定の元素に関し、それ自身が充放電において酸化還元反応に関与しない、即ち、変化を伴わないことから、結晶内でピン止めとなって結晶構造のストレスを抑制する効果のことを言う。Mg, Mo, C u, A1, Ca, Siは正極活物質の電気伝導性を高める作用があるため、充放電時における過電圧を低下させることができる。

【0040】また、B、P、Siはイオン半径が小さいため、これらの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させるこことができる。B、Pは格子間位置に存在するためB、Pの置換による容量の低下がなく、高容量を維持できる。Si、In、Sn、Mg、Ca、Biによる置換は結晶中で欠陥を生じやすいため、高容量化を図れるほか、レート特性の改善にも効果がある。Mg、P、A1、B、Si、Y、Nb、Caは酸素放出能が低く、酸化物として安定に存在するため、高温での安全性を改善できる。

【0041】また、Mg、P、Si、Caは主となる構成イオンであるNiやLiと異なる価数をとり、格子間位置に挿入されるため、結晶内での電子構造が変化し、電気伝導性の向上が期待されることから、電極の内部抵抗の低下による過電圧の低下や、レート特性、温度特性の改善、さらには高容量化が図れる。また、MgはLiイオンよりもイオン半径が小さいため、これのLiサイトへの置換により正極活物質の格子体積を収縮させ、充電時の格子体積の膨張による崩壊を抑制して寿命を延長させることができる。さらにMgはLiサイトへの置換によりLiが放出した後のピラー効果があることから、充電末期に起こる格子の収縮が抑制され、格子のストレスがほとんどなく、過充電を行っても長寿命化を図れる。

【0042】次に本発明の導電剤の作用を述べる。Lcが400人以上の黒鉛は電子伝導度が高いので、これの添加によって電極自体の電子伝導性が高まる。さらに比表面積が50m²/g以上のカーボンブラックは、正極活物質を集電体に固定するために用いられる結着剤を細孔内部に取り込むため、電極が絶縁性の高い結着剤に覆われることがなく、電子伝導性が高まる。これら二種類のカーボンの添加により、電子伝導性はさらに高まり、従来難しいとされてきた低温でのハイレート放電が可能となる。

【0043】次に本発明の負極活物質の作用を述べる。 過充電時には、アルカリ金属と化合物を形成する元素と Liとの反応により、炭素材料上でのLiの樹枝状析出 の生成を抑制でき、爆発や発火の少ない安全性の高い電 池が得られる。また、過放電時には、Liとの反応によ って得られた上記の化合物からのLiの放出反応によ り、炭素材料上における電解液の還元反応を防止し、正 極活物質の劣化を抑制して長寿命化できる。

【0044】さらに、アルカリ金属と化合物を形成しない元素を含むことにより、アルカリ金属と化合物を形成する元素を炭素材料上に比較的容易に、1000Å以下の粒子状に高分散させることができることが実験的に確

認されている。1000A以下の粒子状に高分散させることの効果は、アルカリ金属と化合物を形成する元素におけるLiの挿入,放出時の膨張、収縮のストレスを緩和させ、寿命を大幅に延長できることにある。また、本発明で示した元素を炭素材料へ担持することにより、炭素材料の電子構造を変化させることができる。これにより、層内に残存するLiの静電的なトラップを解除させることができ、Liの放出が容易になる。これによりほば理論容量に相当する容量が得られ、かつ、不可逆な容量損失が低減できる。

【0045】アルカリ金属と化合物を形成する元素としては鉛、錫、アルミニウム、珪素、インジウム、ガリウム、銀、ほう素、マグネシウムがサイクル可逆性に優れるためによい。アルカリ金属と化合物を形成しない元素としては、鉄、銀、コバルト、ニッケル、リン、硫黄、セレンが、アルカリ金属と化合物を形成する元素を容易に高分散できる。中でも銀、錫、銅、アルミニウムの単体あるいは金属間化合物は電気伝導性を向上させる効果もあるため、レート特性や温度特性の改善に効果がある。リン酸塩や硫酸塩、酸化物を含む場合にはこれらのマトリックスの存在により、Liの挿入、放出時の膨張、収縮のストレスを緩和でき、長寿命化できる。

【0046】本発明の負極活物質と正極活物質の組合せの作用を述べる。本発明の正極活物質を用いた場合に問題となる低温での過充電時の安全性を本発明の負極活物質を組み合わせることにより改善できる。過充電状態において、負極に析出した金属状のしiが多い場合、析出しiと本発明の正極活物質とが急激に反応し、低温において膨大な熱が発生して、発火、爆発に至る。従来風鉛を負極に用いた場合、室温における過充電では、本発明の正極活物質と組合せても、発火、爆発には至らないが、低温、特に10℃以下においては、炭素表面に金属状のしiが析出しやすくなり、析出したしiと反応して発火、爆発する。本発明の負極活物質は10℃以下においても金属状のしiが析出しないため、低温での過充電においても、発火、爆発が抑制できる。

【 O O 4 7 】また、本発明の負極活物質と正極活物質の 組合せにより、過放電時の容量低下がなく、過放電特性 が大幅に改善される。従来の炭素材料、例えば天然黒鉛 やメソフエーズピッチ系黒鉛を負極に本発明の正極活物 質を正極に用いた場合、過放電では、炭素材料上におい て電解液が分解し、生成した分解物が本発明の正極活物 質上で反応して正極活物質が劣化する。

【0048】本発明の負極活物質では過放電時の炭素材料上における電解液の還元反応が抑制できるため、正極活物質の劣化がなく長寿命化できる。さらに、本発明の負極活物質を用いた場合に問題となる低温特性と低温でのレート特性を本発明の正極活物質を組み合わせることにより改善できる。従来の正極材料、例えば、AxMyN

 $zO_2$ (Aはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、Mは遷移金属であり、NはA1、In, Snの群から選ばれた少なくとも1種を表わし、 $0.05 \le x \le 1.10$ ,  $0.85 \le y \le 1.00$ ,  $0.001 \le z \le 0.10$ ) を用いた場合、低温、特に-20 C以下において正極活物質の電気伝導性が著しく低下するため、正極の容量が著しく低下する。これにより、負極の作動電位が設計値から大幅に外れるため、Liの析出領域や、電解液の分解領域に到達して、電池の充放電ができなくなる。

【0049】本発明の正極活物質では電気伝導度が高く、特に低温側で電気伝導度が上昇する金属的な挙動を示す。さらに、本発明の正極活物質及び導電剤と組み合わせることにより、-20℃以下の急速放電においても室温とほぼ同じ容量が得られ、負極の作動電位が設計値から大幅に外れて、Liの析出領域や、電解液の分解領域に到達するといった支障は起こらず、特に低温でのレート特性が大幅に向上する。

【0050】本発明の正極及び負極と電解液との組合せとしてリチウム塩に $LiC1O_4$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiCF_3SO_3$ .  $LiCF_2CO_2$ ,  $LiAsF_6$ .  $LiSbF_6$ ,  $LiB_{10}C1_{10}$ ,  $LiA1C1_4$ , LiC1, LiBr, LiI, 低級脂肪族カルボン酸リチウム, クロロボランリチウム, 四フェニルホウ酸リチウムを用いた場合、温度特性で優れた特性を示す。特に $LiBF_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiCF_3CO_2$ のうち少なくとも一つを用いた場合、60℃に放置しても本発明の正極活物質中のM元素の溶出が抑制されるため、高温特性に優れた効果を発揮する。

【〇〇51】また、本発明の正極及び負極と電解液との 組合せとして溶媒にプロピレンカーボネート、プロピレ ンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレ ンカーボネート, ビニレンカーボネート, ガンマーブチ ルラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネ ート,メチルエチルカーボネート、1,2ージメトキシ エタン、2-メチルテトラヒドロフラン, ジメチルスル フォキシド、1,3-ジオキソラン,ホルムアミド,ジ **メチルホルムアミド,ジオキソラン,アセトニトリル,** ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン 酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、 トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、ジエチルエ ーテル、1、3ープロパンサルトン、スルホラン、3-メチルー 2 – オキサゾリジノン,テトラヒ ドロフラン, テトラヒドロフラン誘導体,ジオキソラン、1,2-ジ エトキシエタンを用いた場合、寿命特性で優れた特性を 示す。特にプロピレンカーボネート、プロピレンカーボ ネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボ ネート, ビニレンカーボネート, ガンマープチルラクト ン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メ チルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、

2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシドのうち少なくとも一つを用いた場合、本発明の負極活物質と溶媒との不可逆な反応が抑制されるため、寿命特性に優れた効果を発揮する。

【0053】本発明の正極及び負極と電解液との組み合わせとして上記のリチウム塩と溶媒との混合溶液にポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ヘキサフロロプロピレンからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上とを混合したゲル状電解液を用いた場合、本発明の正極活物質とゲル電解液との過充電条件下での発熱反応が抑えられ、発火の確立が著しく低下し、高安全性を示す。また、本発明の正極活物質とゲル電解液と組合せでは4.5Vの高電位においても、本発明の正極活物質において充電が可能であることから、高容量化が図れる。

【発明の実施の形態】以下具体例をあげ、本発明をさら に詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発 明は実施例に限定されるものではない。

【0055】(実施例1)正極材料として表1に示した 組成の材料を使用し、導電剤として表1に示したLcの 黒鉛と比表面積のカーボンブラック5:1を結着剤とし てポリフッ化ビニリデンを重量比で88:7:5となる ように秤量、らいかい機で30分混煉後、厚さ20ミク ロンのアルミ箔の両面に塗布した。負極材料として表1 に示した組成の材料を使用し、これを93重量%、結着 剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤 を用い、厚さ20ミクロンの銅箔の両面に塗布した。正 負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接し た後150℃で5時間真空乾燥した。微多孔性ポリプロ ピレン製セパレータを介して正極と負極を積層し、これ を渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶に挿入した。負極 端子は電池缶に、正極端子は電池蓋に溶接した。電解液 には1molのLiPF。を1リットルのエチレンカーボネ ートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したもの を使用し、電池缶内に注液した。電池蓋をかしめて18 00mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は360 mAで4.2Vまで充電後、360mAで2.7Vまで放 電する定電流充放電を行い、容量、寿命、−20℃での 1.5℃ のレート特性,-20℃での2℃の過充電試験 を評価した。結果を表1に示す。

【0056】(比較例1)正極材料,負極材料及び導電剤として表1に示す材料を使用し、実施例1と同様にして電池を作製した。容量、寿命、-20℃での1.5 Cのレート特性、-20℃での2Cの過充電試験を評価した。結果を表1に示す。実施例1と比較して極端に低い特性が存在する。

[0057]

【表1】

[0054]

表 1

| 1986年   |      |                                 |  |       | 夜间镑         |          |       |                  | <u>ಇಜ -</u> | 782-   |
|---|------|---------------------------------|--|-------|-------------|----------|-------|------------------|-------------|--------|
| 1550—元後日後後後後後後         150—150—150         150         17.7         17.0           1550—1502—元後日後後後後         11.00(10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10,  |      | 角種活物質類成                         | 正確認者問題發  | 器     | カーボンブラック    | (aAn) 直登 | はない   | (©) <b>(</b> (©) | 1.56 / 0.26 | 過充物效果  |
| 1550 - 550 - 東陸和電光展 (1-10-10, 7-00, 1980, 1-0)         150 - 550 - 6  |      |                                 |  | Le(A) | 比表面错(m² /g) |          | 400   |                  | お露先(%)      | 免火等(名) |
| SSPA - SSPG - 所名的 - 所名的 - 所名的 - Name  | 车路例1 | 5\$Ag —5%cu — 高独路性政策            | LiwHio, 7 Cap. 3 NSC. 0 102  | 220   | 65          | 0081     | 3.79  | 570              | 28          | 1.5    |
| 550 — 587s — 686s 世報         11940, 5 Co. 2 C   | ×    | 5\$Sn —5\$Cu — 英钴品性政策           | Li**io,7600.3 Pg. 3   02   | 220   | . 69        | 1830     | 3.75  | 580              | 88          | 2.6    |
| 1551 — 5545 — 報告指定政策         (1444)a, 50a, 14b, 10ba, 42a         359         65         1930         1.7         560           1551 — 5547 — 報告指定政策         (144b, 10ba, 42a         420         65         1910         3.75         650           5551 — 5547 — 報告指示股票         (144b, 10ba, 40ba,  | *    | 5\$Pb-5%6-低粒晶性故寒                | Liwklo, 9 C40, 2 f 40, 3 102                                       | 150   | 65          | 1350     | 3.73  | 45               | 18          | 6.3    |
| 5550—5560—後藤藤俊茂 Liwito, aCo., Alo, Hop. a, O.         420         65         1910         3.75         620           5510—5550—通過商級股票         Liwito, aCo., Alo, Hop. a, O.         Alo, Hop. a, O.         Alo, Hop. a, O.         Alo.  | N    | 5\$A!5覧Ge 高粒語性改然                | LiwE'g. 4 Cap 8a. a. 0.  | 350   | 65          | 0861     | 1.71  | 560              | 88          | B.1    |
| 150 — 559 — 海股海性放弃         Livelio, aCo., LNo, 140s, a = 0.9         550         550         190         3.73         610           558 — 555 — 海路海性放弃         Livelio, aCo., LNo, 140s, a = 0.0         100         55         1910         3.73         610           558 — 555 — 西班岛性政策         Livelio, aCo., LNo, 140s, a = 0.0         100         55         1910         3.73         610           558 — 555 — 西班岛性政策         Livelio, aCo., 140s, a = 0.0         100         50         1970         3.73         50           558 — 555 — 西班岛性交赛         Livelio, aCo., a = 0.0         100         170         1950         3.73         50           555 — 550 — 在50         100         100         100         170         190         3.73         50           551 — 550 — 在50         100         100         100         170         190         3.73         50           551 — 550 — 在50         100         100         100         170         190         3.70         50           551 — 550 — 在50         100         100         100         100         170         170         170         170         170         170         170         170         170         170         170         170         170  | #    | 5%Si-5%Hi-低結晶性政業                | Liw110. a Cas. 1. Alo. 1 40s. a 202                                | 420   | 65          | 0161     | 3.78  | 650              | 62          | 1.3    |
| 1550 — 1555 — 荷藤高柱政策  | H    | 53In-53P-運転最性故環                 | Liw#10.8Cao. LAla. 1480.002 Dr                                     | 580   | 99          | 1960     | 3.75  | 670              | 8           | 2.8    |
| 1860 — 585a — 電視器性検測 Linkio, a Coo. 1 No. 1 o a a b a cool a co  | ,,   | 5%G-5%S-低結品性炭素                  | Liwkie, 3C30, 1A10, 1490, 0190, 0102                               | 830   | 88          | 0161     | 3.77  | 610              | 8           | 8.0    |
| 5500g - 毎後勤性校深 Lieflo, aCta, outlo, acta, coale coal  | ĸ    | 5%85%8西格島性奴隶                    | LimHig. 8Cuo. 1 Mno. 1480. 208 Pb. 202 Uz                          | 1000  | 55          | 1920     | 3.73  | 540              | 16          | 2.1    |
| 55.00 — 555.04 — 依報品性皮素         Linklo, 3.05 peller,  | ,    | 5%kg-5%ca-年给品性效素                | Liwis, 5543.05#10.06A10. +480.003F0.00302                          | 429   | 270         | 1962     | 3.73  | 550              | દ           | 4.2    |
| 555n02 - 550u - 佐藤島性改善 Liwiio a Co. o a No. o a sign a so a sign   | j)   | SXSnd — SXCu一两部品性资源             | Limilio, 9000 05 410, 0 2 Alo. 7 490, 0 0 3 Po. 0 0 3 Sio. 0 192   | 420   | 200         | 1920     | 3.77  | 950              | 82          | 1.5    |
| 558.81 ii — 海林温性政策         Linello, GCo, oslar, osla, ingle, co, oslar, osla, oslar, osla, oslar, osla, oslar, osla, oslar, o   | H    | 53Sn0 <sub>2</sub> —58Cu一運箱關佐改素 | Linkia, sCa. ackte, salla, sko oss Po, oss Ca. o 322               | 420   | 880         | 1982     | 3.78  | 530              | 16          | 1.3    |
| SSM is S1 - 使和高性政策         Linkle, a Co. of to, a o   | N.   | 5%SINi一直結晶性改業                   | Linkio. a C. G. o allo, o allo, 1 285, vos Pa. a o 3 Cua o 102     | 423   | 1050        | 1900     | 3.74  | 560              | 16          | 6.2    |
| 554g - 554c - 両移路性機構 Linkle, a Co. o a Mo. o  | ĸ    | 5%Hiz Si - 低稻品性歧素               | Liwila BCo. 05878 : 36Ala 1495.003 Po. 003 Sng. 0162               | 423   | 1250        | 1950     | 3.79  | 570              | 35          | 9.1    |
| 35A to 0 55Co - 65E は 1910  |      | 59.Ag-5%FeSOg-兩結結性後無            | Liwilio. eCco. oeMin. ce 614. 7 #30. 0 n 1 Po. 0 n 3 Won. a 102    | 420   | 65          | 1920     | 3.78  | 520              | 82          | 2.5    |
| 55Ag - 55Fe-FO <sub>A</sub> - 高裕語性疾寒         Linklo, E Co <sub>A</sub> , cakle, 1 kg, co a Po co a  | 2    | 3%Al2 0, -5%Co-高結晶性成素           | Linkle, BCa. 0 3 Mrs. 0 0 Ale + NSc. 0 0 3 Po. 0 0 3 Hba. 0 102    | 420   | 59          | 1910     | 3.78  | 530              | æ           | 6.5    |
| SNA of Single Limital Co. of Main and Main  | *    | 53.Ag 5%FePO, 商結聯性政策            | Linkio, ECQ, astro. astle, 2 H20, as 2 Pa sas Ya. o 10z            | 420   | 59          | 1930     | 3.75  | 550              | 8           | 4.3    |
| SASAGE ERROR (ARRIGER)         420         65         1940         3.75         ae0           SASASI (P   | ٠    | 5%492Si -5%co-低粧器性政策            | Li ##ia. # Go, ochina. a o Ala. + 1450. o o s Pa. o o s Bio. o 102 | 420   | 99          | 1910     | 3.77  | 490              | 28          | 1.1    |
| 65Ans 1 by - 54Gu - 優勢高性疾寒     Link 1 by - 5 Gu - 優勢高性疾寒     420     65     1920     3.78     550       55An 1 by - 54Gu - 優勢直性疾寒     Link 1 by - 5 Gu - 14 by - 5 db - 5 da   | Ŀ    | 5%Ag —5%Cu — 新結晶佐茂液             | LiwKie, a Ca. 1 40, c3644, 0583, 0,102                             | 420   | 59          | 1940     | 3.76  | 08°              | 8           | 8.5    |
| SSGA-IO- 一部的品性效素     Linklo, B Cop. 1 Mo., o s Vo. o  |      | PYSuSiOz-SKCn-伍路配件设理            | Liwikio e Dap. 1 Map. osbio. osbiso. o 102                         | 429   | 92          | 1920     | 3.78  | 550              | 23          | 9.2    |
| 13.70m O <sub>1</sub> = 350m O <sub>2</sub> = 350m O <sub>3</sub> = 100m O <sub>3</sub> | •    | 5%Su4105—5%Cn—南约晶层供染            | Liwhio, a Cop. 1 Mng. 05 Yo. 05 49 90, 0302                        | 420   | 63          | 1910     | 3.76  | 470              | 08          | 0      |
| 5% do - Skol - 高純品性政界     Limila, r. Coo, silo, sil   | •    |                                 | Liwilio # Coo, 1 Mno. 0 55 io. 0 5 liga, o. 10 2                   | 420   | 88          | 1950     | 3.79  | 480              | 83          | 0.3    |
| 5%Ag—5%Co—直接品往效素     Linkli, p Coc, p No. o o c     420     10     1970     3.78     550       5%Ag—5%Co—高格品性效素     Linkli, p Coc, p No. o o c     420     420     65     1940     3.77     570       5%Ag—5%So—5%Back x m     Linkli, p Coc, p No. o o c     420     65     1940     3.75     470       6%Back x m     Linkli, p Coc, p No. o o c     420     65     1950     1.71     490       5%G—5%So—6%Back x m     Linkli, p Coc, p No. o o c     420     65     1770     1.59     470       5%G—5%So—6%Back x m     Linkli, p Coc, p No. o o c     420     65     1770     1.59     470       5%G—5%So—6%Back x m     Linkli, p Coc, p No. o o c     420     65     1770     1.59     470   | 比較第1 |                                 | Limite, 7 Cob, 3 Mab. D 1 G2                                       | 110   | 65          | 1920     | 2.79  | 061              | 92          | 0.1    |
| 5%Ag = 5%Co - 高韓國性政策     Livelin, FCo, 2Ho, 0.002     420     420     420     1950     3.77     570       高韓國性政策     Livelin, g-Co, 2Ho, 1Ho, 0.002     420     65     1940     3.75     470       5%aa - 5%So - 5%So - 5%So - 5%So - 10     420     65     1950     3.59     440       5%ab - 5%So - 6%Bille 政策     Livelin, a Ao     420     65     1770     3.59     470       5%ab - 5%So - 6%Bille 政策     Livelin, a Ao     420     65     1770     3.59     470       5xaSi D.     Livelin, a Ao     420     65     1770     3.59     470   |      | 5%Ag5%Co高部晶性效果                  | LiwHis, , Cob, s Mao, o 10g  | 420   | 01          | 1970     | 3.78  | 550              | 62          | 0.2    |
| 新衛衛性機会 Liu-Mis, a Pop. i Mag, a Mag  | ٠    | 5gAg-5%Cu东结晶性发挥                 | L:wHie. r Cas. 3 Mgc. 0 102  | 420   | なし          | 1950     | 3.77  | 570              | 92          | 6.9    |
| 5%0a = 5%5e = 5%5e = 2%5e = 2%0a = 1.5%     1.1 ml/1, a Cop. 2.0%     2.0 ml/2     65     1800     1.5%     440       5%0a = 5%5e = 2%5e = 2%5e = 1.0 ml/2     1.1 ml/2     1.0 ml/2     1.1 ml/2     1.0 ml/2     1.0 ml/2       5%0a = 5%5e = 2%5e =  | •    | 斯格爾在後來                          | LiwHis. & Cao. 1 1190. 0 102                                       | 429   | 83          | 1940     | 3.75  | 673              | 84          | 9C1    |
| <ul> <li>(成務品性技算</li> <li>(1)40 (1), p.Cq., (M.Sa., c.Q.)</li> <li>(2)</li> <li>(3)</li> <li>(4)</li> <li>(5)</li> <li>(4)</li> <li>(5)</li> <li>(4)</li> <li>(5)</li> <li>(4)</li> <li>(5)</li> <li>(4)</li> <li>(5)</li> <li>(4)</li> <li>(5)</li> <li>(4)</li> <li>(5)</li> <li>(4)</li> <li>(5)</li> <li>(4)</li> <li>(5)</li> <li>(6)</li> <li>(7)</li> <li>(7)</li> <li>(8)</li> <li>(1)</li> <li>(1)</li> <li>(1)</li> <li>(1)</li> <li>(1)</li> <li>(1)</li> <li>(1)</li> <li>(1)</li> <li>(1)</li> <li>(2)</li> <li>(3)</li> <li>(4)</li></ul>   | •    | 5%ga-5%Se-两部關佐狀類                | Liw#iq, 8 Cop. 2 Gop. 0 : 02                                       | 420   | 99          | 1800     | 3.58  | 140              | 45          | 901    |
| 53.62-555e-原結監禁政票 Liwki, s A lo. 1.69 4.70 4.20 65 1770 1.59 4.70 5.6515a.  | ٠    | <b>硫盐酯再改物</b>                   | Liwilia, 2 Ca. 1 1932, 0 102                                       | 420   | 59          | 1950     | 1.71  | 767              | 63          | 100    |
| SoS.G. 11mHz - Co. 100 - 10   | *    | 53Ga-5%Se-低結晶性表票                | Liwkio, p. Alg. 102  | 420   | 59          | 1770     | 3.59  | 470              | 54          | 2.5    |
| 0/7 Zhin 2017 Es 2017 Zhin  | ,    | \$n\$:0 <sub>3</sub>            | LiwHig. 5 Co. 1 480. 010z  | 420   | 55          | 1900     | 3. 42 | 270              | 95          | 001    |

【0058】 【発明の効果】電池及びシステムの高安全性とコンパク ト化及び軽量化、低温での良好なハイレート特性と長寿 命化を実現できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> H O 1 M 10/40

識別記号

FI HO1M 10/40

Α

(72) 発明者 村中 廉 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内